



Concise explanation of documents

JP-B-5-86605

As the method for preparing a crystalline metal oxide in a solution, there is known a method of hydrolyzing a metal compound and then subjecting the resultant to hydrothermal treatment in an autoclave. JP-B-5-86605 discloses a method of adding an aqueous ammonium bicarbonate solution to a mixed solution of tin tetrachloride and antimony trichloride to generate a coprecipitation gel of Sb and Sn, and subjecting the gel to hydrothermal treatment, thereby preparing a crystalline tin/antimony oxide sol. In this method, all of the preparing steps are performed in aqueous solution. Even if tin tetrachloride and indium trichloride are used and attempted to prepare ITO by the same method, the resultant is a mixed hydroxide of indium and tin.

Japanese Patent No. 2679008

Japanese Patent No. 2679008 discloses a method of dispersing a mixed hydroxide of indium and tin in an organic solvent in a colloidal state, subjecting the dispersed solution to azeotropic distillation, and drying/firing the resultant, thereby producing ITO

powder. However, this method is different from and cannot be applied to the present invention, which is to produce a crystalline ITO dispersed solution.

Document 1)
(JJP-P-5-86605)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

平5-86605

⑬ Int. Cl. 9 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成5年(1993)12月13日
H 01 B 13/00 5 0 3 C 7244-5G
1/08 7244-5G
// C 01 G 30/00
C 23 C 20/08

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 透明導電材料

⑯ 特 願 昭61-121650

⑰ 公 開 昭62-278705

⑱ 出 願 昭61(1986)5月26日

⑲ 昭62(1987)12月3日

⑳ 発 明 者 西 倉 宏 兵庫県加古川市別府町新野辺1469
㉑ 発 明 者 山 本 伸 兵庫県加古川市神野町石守575-60
㉒ 発 明 者 寺 尾 幸 雄 兵庫県神戸市灘区篠原南町2-4-17
㉓ 出 願 人 多木化学株式会社 兵庫県加古川市別府町緑町2番地
審 査 官 辻 徹 二

㉔ 参 考 文 献 特開 昭58-62647 (J P, A) 特開 昭57-118242 (J P, A)
特公 昭45-22805 (J P, B 1) 特公 昭60-34496 (J P, B 2)
National Technical Report Vol. 25 No. 5
958~969頁

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 Sb/Snモル比0.3以下でSb及びSnが固溶する結晶質酸化スズ・アンチモンゾルからなる透明導電材料。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は結晶質酸化スズ・アンチモンゾルからなる透明導電材料に関する。

透明導電材料は太陽電池、撮像管等の光電変換素子、防曇結氷防止ガラス等の透明面発熱体利用され、また最近ではエレクトロルミネッセンス素子、液晶表示素子、エレクトロクトロミック表示素子、プラズマディスプレイ、電子写真法等にも応用され研究開発が盛んに行われている。

これらの中で、酸化スズや酸化インジウム系の透明導電材料は、その耐熱性、耐摩耗性が優れることより、発熱体や薄膜抵抗体として広く応用されており、更に赤外部の反射率の高いことを利用して、近年太陽熱発電のための選択透過膜としての研究開発も盛んに行われている。

この様に、電気光学素子の目覚ましい発展と相まって、透明導電材料は近年飛躍的に需要が伸び

つつある材料である。

(従来の技術)

透明導電材料として、従来より酸化インジウム-スズ系、酸化スズ-アンチモン系の材料が知られており、これらの金属あるいは酸化物粉末等の材料が使用されている。

この様な透明導電材料は、一般に化学蒸着法、真空蒸着法、反応性イオンプレーティング法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法等の膜形成法により基板に膜状に被覆され実用に供されている。

しかし、これらの方法はいずれも装置が複雑であり、また膜形成速度が小さいという欠点を有するばかりでなく、装置が複雑で、非常に高価なものであるため膜形成が小面積であり、大面積の膜を得ることができない問題がある。

更に、複雑な形状に膜を形成する場合には、この方法では不均一となることにより、利用上制約があつた。

また化学スプレー法によると、比較的大面積の被膜を得ることができるが、基板を高温に保ちながら溶液をスプレーすることより大装置を必要と

し、更に膜の均一性の制御が困難である。

これに対し、液状の原料を基板にディップして膜を形成する所謂塗布法は、比較的単純なプロセスにより大面積の膜が得られるという利点があり、且つ複雑な形状部位への塗布でも比較的容易であることより、工業的に有望な方法である。

酸化スズ-アンチモン系の材料に於いてもこの塗布法は幅広く検討されており、多種多様の液状スズ-アンチモン化合物の熱分解挙動が研究されている。

従来より検討されているスズ-アンチモン系材料は、主としてスズ及びアンチモンを共にイオンとして含有する有機或いは無機化合物の塩溶液である。従つて、有機化合物の塩溶液の使用時には、有機物の残存がないように注意深く熱分解を行わなければならない、スズ及びアンチモンが有機塩として揮散したり、溶液の極性が低く、ガラスなどの基板とのなじみが悪く、均一な膜を得ることができなかつた。

また、有機塩の液安定性を保つために安定化剤を多く必要とする結果、薄い膜厚のものしか得られず、且つ有機物含量が多いため、乾燥後に多層ディップを行つても焼成時に剝離する等の問題があつた。

更に、これらの熱分解時に生成する酸化スズ・アンチモンは一般に粒子径が粗く、殊に均一微細性が要求される分野への適用については問題があつた。

また塩化第二スズ、三塩化アンチモン等の無機化合物の使用時には、形成された膜が白濁化し、透明性の悪い膜となるばかりか膜強度も小さく、更に、焼成時に腐食性のガスを発生するため、炉の選定を要し、作業環境上も好ましくない。また予め電極を取り付けた基板の上に塗布し、一体成形、焼成する場合には電極を腐食させるなどの問題があつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはこれらの実情に鑑み、電気光学分野等への適用時に所望される種々の特性に於て優れる透明導電材料を得べく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。

(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、Sb/Snモル比0.3以下でSb及びSnが固溶する結晶質酸化スズ・アンチモンゾル

からなる透明導電材料に関し、膜形成が容易であり、且つ均一な膜を得ることができる塗布法により使用することができる、優れた透明導電材料を提供するものである。

5 また本発明の結晶質酸化スズ・アンチモンゾルは、スズ、アンチモンの二成分を混合物として含有して熱処理後に導電性化合物となるものでなく、ゾル状態で分子分散状に固溶した酸化スズ・アンチモンの微細結晶コロイド溶液であり、これを透明導電材料に用いるものである。

10 本発明の透明導電材料の特徴を更に挙げれば、極性の大きなゾル溶液からなる透明導電材料であるため、ガラス基板をはじめ、セラミック材料やファイバーへのなじみが良く均一な薄膜が得られること、また、酸化スズと酸化アンチモンの混合物ではなく、酸化スズと酸化アンチモンが分子分散状に均一に固溶した超微粒子からなるゾルであるために、透明導電薄膜の透光性が著しく優れていること。更に、比較的低温の熱処理によつても導電性を有し、500~600℃では非常に導電率が高いことである。

(作用)

本発明の透明導電材料について更に説明すると、本発明に使用する結晶質酸化スズ・アンチモンゾルはSb/Snモル比0.3以下でSb及びSnが固溶しているものであり、その製法については特願昭61-63657に記載する方法によればよい。

30 その製法の一例を挙げると、先ず塩化第二スズ水溶液に三塩化アンチモンをSb/Snモル比0.07になるように混合溶解させ、これを重炭酸アンモニウム水溶液に加えゲルを生成させる。

35 次に、このゲルをよく水洗した後、アンモニア水を適量加え、オートクレーブで200℃10時間の水熱処理を行うことにより結晶質酸化スズ・アンチモンゾルを得ることができる。

この様にして得られるゾルを透明導電材料として使用する方法は、塗布法についてその一例を挙げると、先ず前記ゾルをSnO₂換算で10%濃度としたものをガラス板に塗布し、乾燥させる。この場合、室温で風乾させるだけで透明な膜が生成するが、100℃前後で乾燥を行つても良い。また所望する膜厚の調整は、結晶質酸化スズ・アンモニアゾルの濃度や塗布方法を適時選択すれば良く、塗布及び乾燥操作を繰返すことにより、膜厚を厚

く調整することは可能である。

従来の塩化第二スズ水溶液やテトラブトキシスズ化合物等の使用では、熱分解時の揮散の問題や熱分解量が多いために膜厚を厚くすると剝離する問題を生じる。

しかし本発明によると、前記ゾルは水溶液で且つ安定剤として少量のアンモニアを含むだけであるため、乾燥操作のみで十分な強度を有する膜を得ることが可能であり、多層コーティングの後、熱処理を行っても膜は剝離することがない。

塗布、乾燥した後の基板を焼成することにより透明導電性を有するガラス基板を得ることができる。

従来の塩化第二スズやテトラブトキシスズ化合物の使用では、300°C以下の焼成によると塩素や有機物が残留することより導電性が低いが、本発明の結晶質酸化スズ・アンモニアゾルの使用では、酸化スズにアンチモンが固溶する結晶形を有すること、及び水分散体であることから、水、アンモニアが乾燥操作で殆ど揮散するため、200°Cの熱処理後でも面抵抗値は $10^7 \Omega / \text{sq}$ 程度の導電性を示し、且つ透光率も98%程度と優れている。

熱処理温度については、上述のように200°C程度の低温処理で導電性が得られるが、高温で焼成を行う程 SnO_2 の焼結が進行し、導電性が向上することから、より好ましくは500~600°Cで30~60分程度の焼成を行えば良い。

このようにして得られる本発明の透明導電材料は、導電性材料として優れた特性を有することより、太陽電池、EL素子、液晶素子、透明スイッチ等の透明電極、CRT等のディスプレイ表面の帯電防止、マイクロ波による電磁波障害防止、放電管の導電促進、自動車、航空機、機器等の窓の曇り防止、透明発熱体、薄膜抵抗器、無電解メッキの下地処理、ガラス繊維の帯電防止等に利用することができる。

更には、炭カル、シリカ等の無機質ファイラーにコーティングを行なった導電性粉末としての利用もできる。

(実施例)

- 5 以下に本発明の実施例を掲げ更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、%は特にことわらない限り全て重量%を示す。

実施例 1

- 10 Sb/Sn モル比0.01になるように塩化第二スズ水溶液に三塩化アンチモンを加えた混合溶液を、重炭酸アンモニウム水溶液に攪はんを行ないながら徐々に添加し、 Sb と Sn の共沈ゲルを生成させた。

- 15 このゲルをろ別し、ろ液中に塩素イオンが認められなくなるまで洗浄を繰り返し行なった。

- 洗浄後のゲルに適量のアンモニア、及び水を加えて SnO_2 10%に調整し、オートクレーブに移した後、220°Cで4時間の水熱処理を行ない、結晶質酸化スズ・アンモニアゾルを得た。

- 20 また、 Sb/Sn モル比が0.03, 0.1, 0.25となるように上記と同様の方法によりゾルを製造し、更に、比較のために Sb/Sn モル比が0.35についても同様に行なった。

- 25 この様にして得たゾルを充分に脱脂処理したバイレックスガラス上に塗布し、100°Cで1時間の乾燥を行なった。次いで、これを5°C/minで昇温加熱し、500°Cで30分の焼成を行ない、透明導電薄膜を得た。

- 30 この薄膜に銀ペーストで電極を付け、薄膜の面抵抗値を測定した。

また、薄膜の波長600nm可視光線の透過率、及び光干渉法による膜厚を測定した。

- 更に、鉛筆による引っ掻き試験により膜の強度を調べ、10%硫酸により膜の耐薬品性をみた。

此等の結果を第1表に示した。

第 1 表

	ゾルの組成 Sb/Snモル比	ゾルの液 安定性	面抵抗値 (Ω /sq)	光透過率 (%)	膜厚 (μ m)	膜強度	耐薬品 性
本発明	0.01	○	9.5×10^3	98	1.2	○	○
	0.03	○	2.6×10^3	98	1.2	○	○
	0.10	○	1.1×10^3	96	1.2	○	○
	0.25	○	1.8×10^3	95	1.2	○	○
比較例	0.35	×	5.0×10^7	74	1.2	△	△

実施例 2

Sb/Snモル比0.07になるように硫酸第二スズ水溶液に三塩化アンチモンを加えた混合溶液を、重炭酸アンモニウム水溶液に攪はんを行ないながら徐々に添加し、SbとSnの共沈ゲルを生成させた。

このゲルをろ別し、ろ液中に塩素イオンが認められなくなるまで洗浄を繰り返した。

洗浄後のゲルに適量のアンモニア、及び水を加えてSnO₂10%に調整し、オートクレーブに移し*

*その後、180℃で10時間の水熱処理を行ない、結晶質酸化スズ・アンモニアゾルを得た。

この様にして得たゾルを十分に脱脂処理したバイレックスガラス上に塗布し、100℃で1時間の乾燥を行なった。

次いで、これを第2表に示した各温度で1時間焼成し、透明導電薄膜を得た。

此等の面抵抗、光透過率、膜厚及び膜強度を測定し、結果を第2表に示した。

第 2 表

焼成温度(℃)	200	300	400	500	600
面抵抗値(Ω /sq)	2.2×10^6	4.4×10^5	3.9×10^3	5.6×10^2	3.5×10^2
光透過率(%)	98	97	97	96	95
膜厚(μ m)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
膜強度	○	○	◎	◎	◎

実施例 3

Sb/Snモル比0.05で実施例1と同様に製造した結晶酸化スズ・アンモニアゾルを、十分に脱脂処理したソーダガラス上に塗布し、100℃で1時間の乾燥を行ない、次いで500℃で1時間の焼成を行なった。

次に、この塗布、乾燥、焼成の工程を数回繰り返す、いわゆる多層コーティング法により透明導電薄膜を得た。

此等の面抵抗、光透過率、膜状態を調べ、結果を第3表に示した。

30

第 3 表

コーティング回数	面抵抗値 (Ω /sq)	光透過率 (%)	膜状態
1回	6.3×10^2	98	良好
2回	3.8×10^2	96	良好
3回	2.6×10^2	94	干渉縞少し有

35

実施例 4

実施例2で得た本発明の結晶質酸化スズ・アンモニアゾル(Sb/Snモル比0.7, SnO₂10%)を用い、十分に脱脂処理したソーダガラス上に塗布を行い、100℃で20分の乾燥を行なった。

この操作を3回繰り返す、次いで200℃2時間の焼成を行なった。

9

10

また比較のために、塩化第二スズ水溶液に三塩化アンチモンをSb/Snモル比0.07となるように添加し、適量の塩酸と水をこれに加え溶解させ、SnO₂10%のスズ、アンチモンを含有する均一な溶液を得た。

又更に、テトラブトキシスズとアンチモントリブトキシサイドをブタノールに溶解させ、Sb/Snモル比0.07、SnO₂10%のスズ、アンチモンを含有する溶液を得た。

これらの溶液を前記と同様に、ソーダガラス上に塗布、乾燥、焼成処理を行なった。

この様にして得られた薄膜の面抵抗、光透過率、膜状態を調べ、結果を第4表に示した。

第 4 表

	コーティング剤	面抵抗値 (Ω/sq)	光透過率 (%)	膜状態
5	本発明 結晶質酸化スズ・アンチモンゾル	7.4×10 ⁵	94	良好
10	比較例 塩化物溶液 アルコキシド化合物溶液	10 ⁸ 以上 10 ⁸ 以上	42 63	剥離有 剥離有